



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

머신러닝 기반의 암모니아
분해용 합금 촉매 탐색



부 경 대 학 교 대 학 원

에 너 지 자 원 공 학 과

김 종 영

공 학 석 사 학 위 논 문

머신러닝 기반의 암모니아
분해용 합금 촉매 탐색

지도교수 여 병 철

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2023년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

에 너 지 자 원 공 학 과

김 종 영

김종영의 공학석사 학위논문을 인준함

2023년 8월 18일



위 원 장 공학박사 손 한 암 (인)

위 원 공학박사 여 병 철 (인)

위 원 이학박사 김 영 재 (인)

목 차

List of Tables	ii
List of Figures	iii
ABSTRACT	iv
1. 서 론	1
2. 연구 방법	6
2.1 암모니아 분해 반응 메커니즘	6
2.2 암모니아 분해 촉매	9
2.3 기술자 선정	11
2.4 기술자 검증	13
2.5 데이터베이스 수집 방법	14
2.6 흡착에너지 예측용 머신러닝 모델	18
3. 연구 결과	21
3.1 머신러닝 모델 학습	21
3.2 머신러닝 모델 학습 결과	24
3.3 촉매 탐색 결과	26
4. 토의	28
5. 결론	30
참고 문헌	31

List of Tables

<Table 1> Physical properties of ammonia.

<Table 2> Measured TOF for ammonia decomposition over several supported metal catalysts.

<Table 3> Comparison of catalyst activity experimental result and descriptor used in this study.

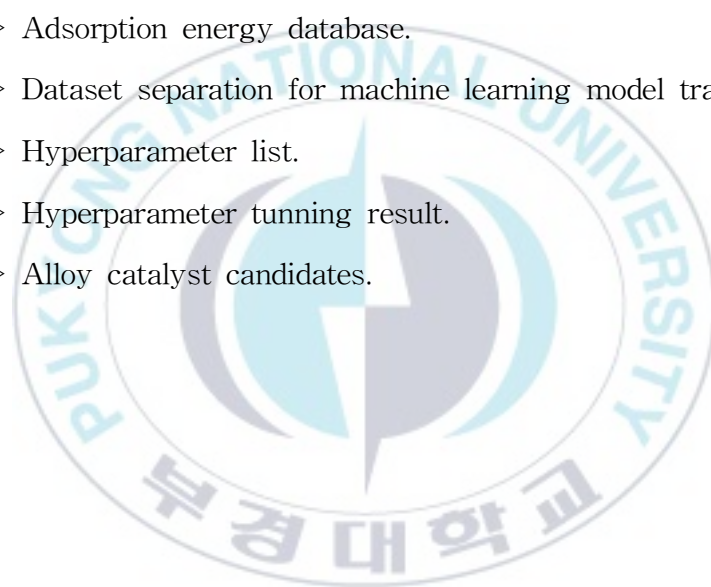
<Table 4> Adsorption energy database.

<Table 5> Dataset separation for machine learning model training.

<Table 6> Hyperparameter list.

<Table 7> Hyperparameter tuning result.

<Table 8> Alloy catalyst candidates.



List of Figures

- <Fig 1> Global carbon dioxide emissions 2022.
- <Fig 2> Ammonia decomposition mechanism.
- <Fig 3> Ammonia decomposition mechanism over Ni(110) catalyst.
- <Fig 4> Price per kilogram of metal catalysts.
- <Fig 5> A correlation between the rate of ammonia decomposition on several metals and the relative rate of N - H bond scission, and N - N recombination.
- <Fig 6> Used elements for database from periodic table.
- <Fig 7> Structures of single metal and binary alloy.
- <Fig 8> Adsorption site of nitrogen.
- <Fig 9> SGCNN architecture.
- <Fig 10> K-fold cross validation(K = 5).
- <Fig 11> SGCNN model training result.

Machine learning-based discovery of alloy catalysts
for ammonia decomposition

Jong Yeong Kim

Department of Energy Resource Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Recently, ammonia decomposition has attracted attention as an eco-friendly hydrogen production and storage technology because it can generate hydrogen without carbon emission. However, catalysts are essential to promote ammonia decomposition reactions. To date, ruthenium(Ru) is widely known as an ammonia decomposition catalyst showing high activity. However, ruthenium is a precious metal and is expensive, making it less economical to commercialize it as a catalyst. Therefore, more and more attempts are being made to explore multi-component alloy catalysts mixed with cheap elements to find catalysts to replace ruthenium. However, it takes a very long time to explore the candidate group of multi-component alloy catalysts through replicates and first principle calculations, which are traditional search methods. In this work, we propose a method to explore and design alloy catalysts to replace ruthenium using the machine learning model slab graph convolutional neural network(SGCNN) to accelerate catalyst search. At this time, through the machine learning model used, it was possible to quickly predict the adsorption energy that can infer catalytic activity by entering only the adsorption structure for the reactants,

intermediate products, and products of the ammonia decomposition reaction. In addition, by learning a machine learning model for the collected single and heterogeneous alloy catalyst materials, it was possible to quickly and accurately predict the ammonia decomposition catalyst activity value for the multi-component alloy. Finally, a new catalyst consisting of inexpensive elements with catalytic performance similar to that of ruthenium was explored.



1. 서론

최근 환경 문제로 인해 대기오염 및 지구 온난화와 같은 이슈가 주목받고 있어, 화석연료 사용에 대한 관심이 높아지고 있다[2]. 2022년 전 세계 이산화탄소 총 배출량은 약 406 톤으로 1960년대 이후부터 꾸준히 증가해 오고 있는데 특히, 이 중 화석연료로 인한 이산화탄소 배출량은 약 375억 톤으로 전체 배출량의 92%에 해당한다(Fig 1)[3]. 이에 따라 전 세계는 온실가스 감축을 위해 2015년 파리 협정을 체결하였고, 이를 이행하기 위해 탄소배출량 감축을 위한 정책과 로드맵을 제시하고 있다[1]. 따라서, 화석연료를 대체하기 위해 수소, 풍력, 태양광 등의 신재생에너지의 개발이 필요하다. 특히, 지속 가능한 사회를 위해 수소가 주목받고 있다[4].

하지만, 실제 수소 생산 과정에서는 상당한 양의 이산화탄소가 배출되는 문제가 있다. 국제 에너지 기구(International Energy Agency)의 보고서에 따르면, 2019년 전 세계 수소 생산량은 약 7천만 톤에 이르렀으며, 이 중 76%는 천연가스 개질, 23%는 석탄 가스화 나머지 1%는 그 외의 공정을 통해 생산되었다. 하지만, 이로 인해 배출된 이산화탄소는 당해년도 전 세계 이산화탄소 배출량의 1~2%에 해당하는 양을 차지했다[5, 6]. 따라서, 우리는 이산화탄소를 배출하지 않는 친환경적인 수소 생산 방법이 절실하게 필요하다.

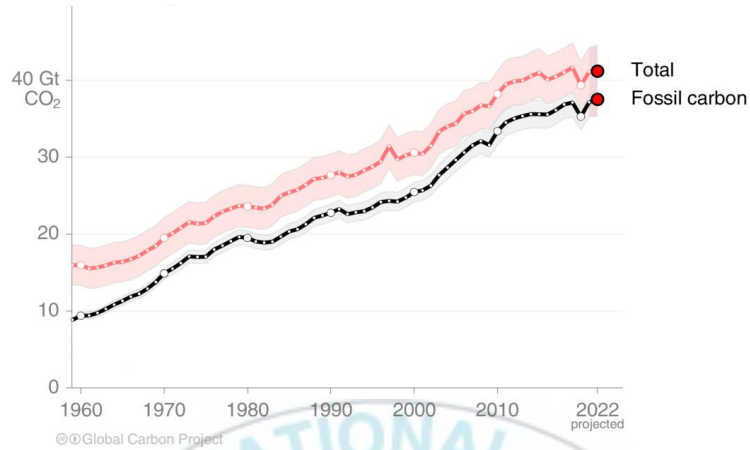


Fig 1. Global carbon dioxide emissions 2022.

여러 가지 후보들 중 특히, 암모니아 분해를 통한 수소 생산 방법이 주목받고 있는데[7], 암모니아의 분자식은 NH_3 로 1개의 질소와 3개의 수소원자로 이루어진 화합물이기에 분해하는 과정에서 이산화탄소의 배출이 전혀 없다. 또한, 암모니아는 압축수소 그리고 액화수소와 비교했을 때, 부피당 에너지밀도가 12.7 MJ/L로 가장 높았으며, 부피당 수소 함량도 121 kg- H_2/m^3 로 가장 높았다(Table 1). 이렇게 높은 에너지 밀도와 높은 수소 함량과 더불어, 상온에서 약 10 bar의 비교적 낮은 압력에서 액화가 가능해 취급 및 보관이 용이하기 때문에 수소 캐리어로의 역할로도 주목받고 있다 [8, 9].

Table 1. Physical properties of ammonia.

Properties	Unit	Compressed Hydrogen	Liquid Hydrogen	Liquid Ammonia
Storage method	-	Compression	Liquefaction	Liquefaction
Temperature	°C	25(room)	-252.9	25(room)
Volumetric energy density (LHV)	MJ/L	4.5	8.49	12.7
Gravimetric hydrogen content	wt%	100	100	17.8
Volumetric hydrogen content	$kg - H_2 / m^3$	42.2	70.8	121

하지만, 암모니아 분해 반응은 고온에서 진행되며 높은 활성화 에너지를 필요로 하기 때문에, 저온에서 진행하기엔 어려움이 있다. 따라서, 암모니아 분해를 촉진하기 위해선 효율적인 촉매의 사용 및 개발이 필수적이다[10].

현재, 여러 암모니아 분해 촉매 중 루테튬(Ru)은 암모니아 분해 반응에 대해 가장 높은 활성을 나타내는 촉매이지만, 루테튬은 귀금속이기에 값이 비싸 대규모 산업 응용 분야에 적용하기는 경제적으로 적합하지 않다. 따라서 루테튬을 대체할 값싼 원소가 포함된 경제적이고 루테튬에 필적하는 촉매 활성을 갖는 촉매에 대한 탐색이 필요하다[11].

기존 촉매 탐색 방법 중 양자역학 기반의 제일원리계산은 현 시점 계산 과학기술 중에서 가장 높은 정확성을 보이며 소재의 제약이 없다는 이유로 촉매 탐색에 가장 폭넓게 활용되고 있다[12]. 하지만 촉매 후보군은 구성 원자 종류와 비율 그리고 구조에 따라 무궁무진하게 넓은 것에 비해 제일원리계산은 계산시간이 많이 소요된다는 치명적인 단점을 지니고 있어 모든 촉매 후보군에 대해 계산을 통해 탐색하기에는 어려움이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 훨씬 빠른 속도와 높은 정확도로 촉매 활성에 직접적인 연관이 있는 물성인 흡착에너지를 예측하는 머신러닝 모델인 slab graph convolutional neural network(SGCNN)을 사용하여 암모니아 분해용 합금 촉매를 탐색하였다[13].

먼저, 촉매 반응은 표면의 물성에 대해 많은 영향을 받는데, SGCNN은 slab 구조의 표면 영역을 그래프로 인코딩하여 흡착된 구조의 표면구조를 표현하는 모델로, 주기율표 상의 정보와 흡착구조만을 입력하면 흡착에너지를 빠르게 예측할 수 있다. 본 연구에서는 흡착에너지를 정확하게 예측하기 위해 주기율표상 취득할 수 있는 원자 정보와 단일 원소 촉매와 이중

합금 촉매 각각의 흡착구조 그리고 질소 흡착에너지로 모델을 학습시켜, 암모니아 분해용 합금 촉매들에 대한 질소 흡착에너지를 예측하였다. 그 후, 연구에서 설정한 기술자에 의해 촉매 후보군들을 선정한 뒤 촉매의 가격을 계산해 보았다. 최종적으로, 루테튬에 필적하는 촉매 활성도를 갖고 더 저렴한 원소로 구성된 암모니아 분해용 합금 촉매를 탐색하였다.



2. 연구 방법

2.1. 암모니아 분해반응 메커니즘

암모니아 분해반응의 메커니즘은 다음과 같다(Fig 2). 촉매의 화학흡착 (Equation (1)) → N - H 결합의 해리 (Equation (2-4)) → 질소의 재결합 및 탈착 (Equation (5)), 수소의 재결합 및 탈착 (Equation (6))하는 과정이다[14]. 이때, *표시는 흡착물이 촉매에 흡착되었다는 것을 나타낸다.



하지만, 흡열반응인 암모니아 분해반응(Equation (7))은 자발적으로 일어나기 위해서 600K 이상의 높은 온도가 필요해 에너지 비효율적이다. 따라서, 암모니아 분해 반응에 필요한 에너지 감소를 위해 즉, 같은 조건에서 더 낮은 온도에서 일어나게 하기 위해서는 촉매 사용이 필수적이다[15].



촉매는 어떠한 화학 반응과정에서 소모되지 않으며, 화학반응의 속도를 빠르게 해주는 물질을 의미하는데, 니켈(110) 촉매 표면에서의 암모니아 분해반응을 통해 촉매 반응을 확인할 수 있다(Fig 3)[16]. 먼저 암모니아 분해반응에서의 반응물은 암모니아(NH_3), 생성물은 수소(H_2)와 질소(N_2)이다. 또한, 반응물이 생성물로 변환되는 화학 반응의 중간에 나타나는 가장 높은 에너지 상태를 전이상태라 하며, 전이상태와 반응물의 에너지 차이 즉, 화학 반응이 진행되기 위해 필요한 최소한의 에너지를 뜻하는 에너지 장벽(E_a)은 화학반응의 속도적 특성을 나타낸다. 이때, 반응 과정에서 가장 큰 에너지 장벽을 갖는 단계를 속도 결정 단계라 하며, 같은 조건에서 반응에 필요한 시간과 에너지가 가장 많이 필요한 단계라 전체 반응 속도에 영향을 끼치기 때문에 암모니아 분해를 속도를 빠르고 에너지 효율적으로 하기 위해서 촉매를 사용하여 해당 값을 낮추는게 필수적이다.

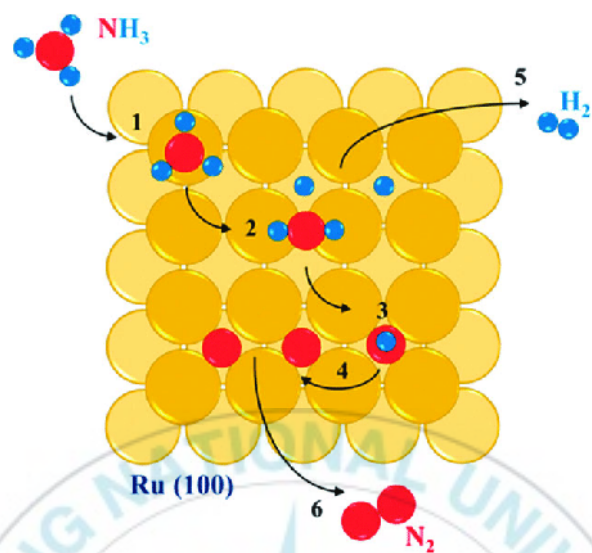


Fig 2. Ammonia decomposition mechanism.

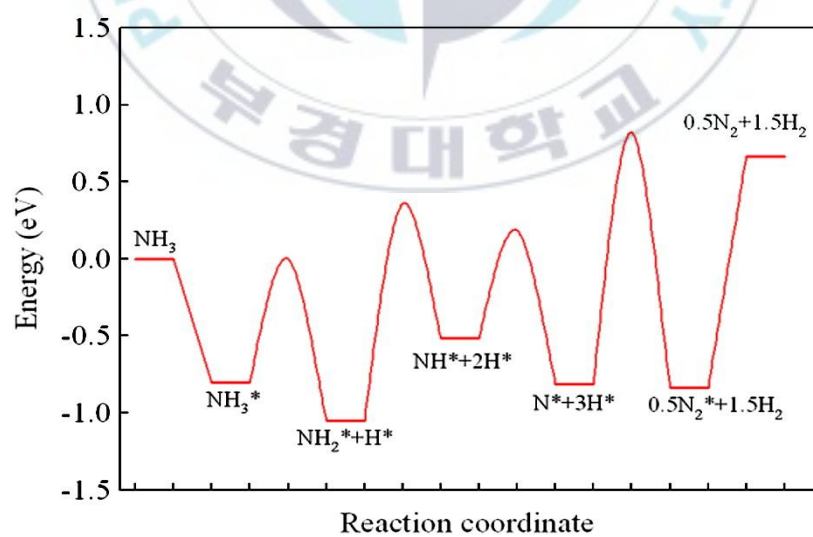


Fig 3. Ammonia decomposition mechanism over Ni(110).

2.2. 암모니아 분해 촉매

Ganley et al.(2004)는 서로 다른 단일 금속 촉매에 대해 암모니아 분해 반응의 촉매 활성을 실험을 통해 조사하였다[17]. 이때, 실험에서 사용한 촉매 활성에 대한 성능 지표로 전환빈도(TOF) 값을 측정하였다. 전환빈도는 같은 단위 시간 동안 단위 촉매가 얼마나 많은 반응물을 생성물로 전환할 수 있는지 나타내는 값으로 전환빈도 값이 높으면 동일한 조건과 시간에서 촉매가 암모니아를 수소로 더 많이 전환한다는 것을 의미하여 촉매의 활성이 높다고 할 수 있다. 해당 연구에서 암모니아 분해반응의 촉매 활성 실험결과 $Ru > Rh > Co > Ir > Pt > Pd > Cu$ 의 순서로 촉매 활성이 나타남을 보였다(Table 2).

하지만, 실험결과에서 알 수 있듯 해당하는 촉매들 중 루테튬이 가장 높은 활성을 보였지만, 1Kg 당 \$14950(USD)에 달하는 값비싼 가격을 형성하고 있기에 상용화 하기엔 어려움이 있다(Fig 4)[18, 19]. 따라서, 루테튬을 대체하기 위해 값싼 금속으로 이루어지고 루테튬에 필적하는 촉매 활성을 가진 촉매의 탐색이 필요하다. 하지만, 단일 금속 촉매에 대한 촉매 활성은 많은 연구에서 이미 진행되었기 때문에 합금 촉매에 대한 탐색이 필요하다[20].

Table 2. Measured TOF for ammonia decomposition over several supported metal catalysts.

Catalyst	TOF (s^{-1})	TOF/Ru TOF
Ru	6.85	1
Rh	2.26	0.33
Co	1.33	0.19
Ir	0.786	0.11
Pt	0.0226	0.0033
Pd	0.0194	0.0028
Cu	0.0130	0.0019

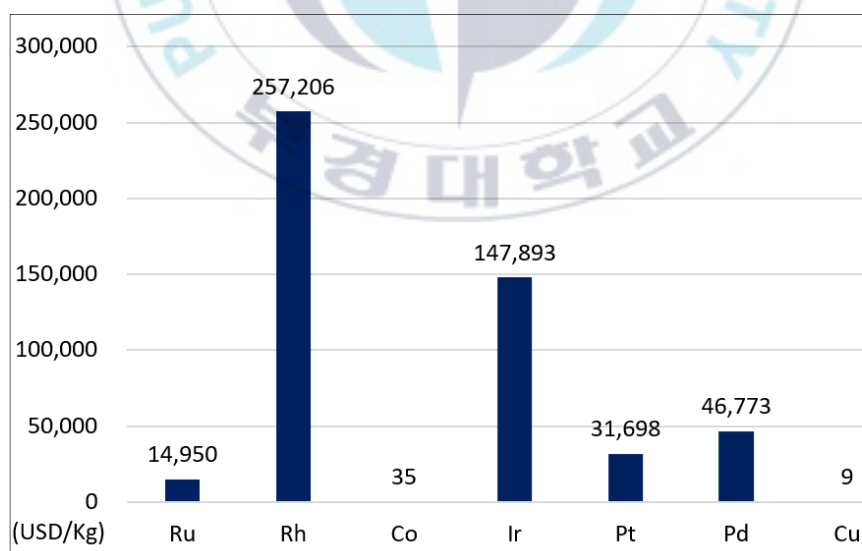


Fig 4. Price per kilogram of metal catalysts.

2.3 기술자 선정

본 연구에서는 촉매 탐색에 앞서, 촉매의 촉매 활성을 유추할 수 있는 기술자를 선정하였다. 기술자란, 촉매 탐색 과정에서 타겟이 되는 촉매의 물성을 예측할 수 있는 지표로 사용되는데, 매우 넓은 촉매 후보군에 대해 실험을 통해 촉매 활성을 비교하는 것은 매우 비효율적이다. 따라서, 시간 및 비용적으로 효율적인 촉매 탐색을 위해 촉매 활성을 나타내는 전환빈도 값을 대표할 수 있는 기술자를 선정하는 것이 중요하다[21].

Ganley et al.(2004)은 각 금속 촉매들에 대해 각 촉매들의 활성화 에너지를 계산한 값과 암모니아 전환율 실험결과 간의 상관관계를 화산형 곡선 (Fig 5)을 통해 제안하였다[17]. 해당 그림에서 루테튬은 곡선의 최상단에 위치하였으며, 루테튬의 활성화 에너지와 금속 촉매의 활성화 에너지의 차이가 증가함에 따라 암모니아 전환율이 감소하는 화산형 곡선을 보였다. 이때, 각 촉매들의 활성화 에너지는 질소 흡착에너지를 사용하여 계산한 뒤 Blowers-Masel 방정식으로 추정하였다[22, 23, 24]. 즉, 각 촉매들의 질소 흡착에너지와 암모니아 전환율 간의 상관관계를 그렸을 때에도 어떠한 촉매의 질소 흡착에너지 값이 루테튬의 질소 흡착에너지 값과 차이가 커질수록 전환빈도 값이 낮아지는 동일한 화산형 곡선의 상관관계를 나타낼 것이라 예측하여, 루테튬과의 질소 흡착에너지 차이를 기술자로 선정하였다 (Equation (8)).

$$\text{descriptor} = | E_{\text{Ru}_x} - E_{\text{cat}_x} |$$

(8)

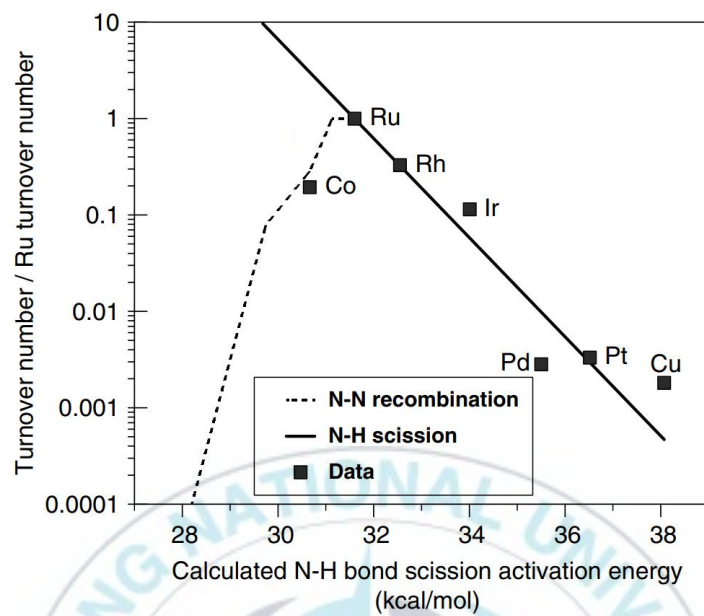


Fig 5. A correlation between the rate of ammonia decomposition on several metals and the relative rate of N - H bond scission, and N - N recombination

2.4 기술자 검증

본 연구에서는 암모니아 분해 촉매 활성 실험에 사용된 7가지 금속 촉매 (Ru, Rh, Co, Ir, Pt, Pd, Cu)들에 대해 DFT 계산을 수행하여 질소 흡착에너지를 계산하였다. 흡착에너지 계산 결과에서 흡착에너지 값이 작아질수록 흡착물이 더 강하게 흡착된다는 것을 의미한다[25]. 질소 흡착에너지 계산 결과 $Ru > Rh > Co > Ir > Pt > Pd > Cu$ 순서로 나타났으며, 기술자인 Ru의 질소 흡착에너지 값과 차이를 계산하여 그 값을 비교해 봤을 때, 암모니아 분해반응의 전환빈도 실험결과와 경향성이 일치하는 것을 확인할 수 있었다(Table 3). 이러한 결과를 바탕으로, 루테튬과의 질소 흡착에너지 차이를 촉매 활성의 적합한 기술자로 설정할 수 있었다.

Table 3. Comparison of catalyst activity experimental result and descriptor used in this study.

Catalyst	N adsorption energy	Descriptor $ E_{Ru} - E_{catalyst} $	TOF (s^{-1})
Ru	-0.44	-	6.85
Rh	-0.29	0.15	2.26
Co	0.03	0.47	1.33
Ir	0.05	0.49	0.786
Pt	0.30	0.74	0.0226
Pd	0.52	0.96	0.0194
Cu	1.16	1.60	0.0130

2.5 데이터베이스 수집 방법

촉매 탐색을 위한 촉매 후보군을 선정하였다. 먼저, 주기율표상의 3-12 족, 4-6주기에 해당하는 전이금속을 기반(Fig 6)으로 단일 및 정렬된 합금 (Ordered intermetallic) 유형의 이종합금 구조(Fig 7)에 대해 질소 흡착에너지 데이터베이스를 수집하였다. 이때, 각 촉매들의 구조는 전산 촉매 연구를 위한 오픈소스 데이터베이스인 Catalysis-Hub.org 상의 흡착구조를 사용하였다[26]. Bulk는 (12, 12, 12) 그리고 slab는 (6, 6, 1)의 Monkhorst-Pack k-point grid가 사용되었고, slab의 경우 2×2 단위 셀이 3개의 층으로 구성되었으며[27], 흡착물 N의 흡착위치는 각각 top, bridge 그리고 hollow로 하여 계산하였다(Fig 8).

또한, 흡착에너지 계산을 위해 오픈 소스 밀도범함수이론 계산 소프트웨어인 Quantum espresso 6.5v를 사용하였다[28]. 이때, 계산된 흡착구조의 질소 흡착에너지(E_{ads}) 계산은 다음과 같이 수행하였다(Equation (9))[29].

$$E_{\text{ads}} = E[\text{slab} + \text{ads.}] - E[\text{slab}] - E[\text{ads.}] \quad (9)$$

질소 흡착에너지(E_{ads})는 촉매 slab 구조에 흡착물이 흡착된 구조 ([slab + ads.])의 total energy에서 slab 구조([slab])와 흡착물([ads.])의 total energy 차로 계산하였다.

Group Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	* 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			* 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
			* 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Fig 6. Used elements for database from periodic table.

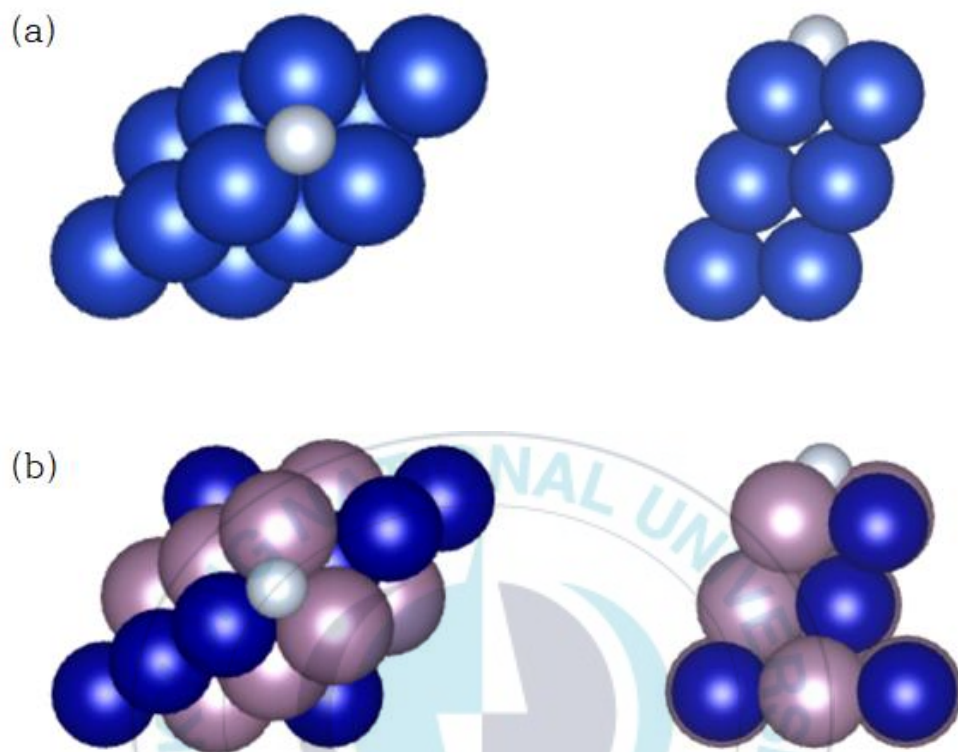


Fig 7. Structures of (a) single metal and (b) binary alloy.

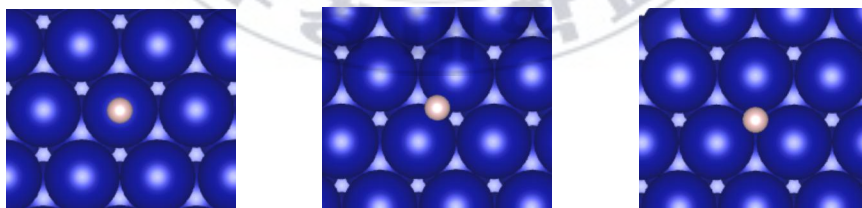


Fig 8. Adsorption site of nitrogen.

흡착에너지 데이터 수집결과는 다음과 같았다. 단일 원소 구조에 대한 질소 흡착에너지 데이터는 1018개, 이종합금 구조에 대한 질소 흡착에너지 데이터는 92개로 총 1110개의 구조에 대한 데이터베이스를 구축했다(Table 4).

하지만, 질소 흡착에너지를 계산하는 과정에서 상당한 시간이 소요되었다. 한 구조의 질소 흡착에너지의 평균 계산 시간(slab 구조에 흡착물이 흡착된 구조, slab 구조 그리고 흡착물의 구조)은 구조에 따라 약 24시간 정도 소요되었다. 따라서, 넓은 암모니아 분해용 촉매 후보군을 빠르고 효과적으로 탐색하기 위해서는 질소 흡착에너지를 빠르게 예측할 수 있는 방법이 필요하다.

Table 4. Adsorption energy database.

Metal	N adsorption energy
Pure metal	1018
Binary alloy	92
Total	1110

2.6 흡착에너지 예측용 머신러닝 모델

넓은 촉매 후보군에 대한 빠른 탐색을 위해 머신러닝 모델을 사용하여 촉매의 흡착에너지를 예측한 연구가 있었다. Takashi Toyao et al.(2018)은 CH_4 활용을 위한 관련 물질(CH_3 , CH_2 , CH , C , H)의 흡착에너지 예측을 위해 4가지 회귀 모델 OLR(ordinary linear regression by least-squares), RFR(random forest regression)[30], GBR(gradient boosting regression)[31] 그리고 ETR(extra trees regression)[32]을 비교하였다[33]. 최종적으로 ETR 모델을 사용하여 흡착에너지를 예측하였는데, 이때, 모델 학습을 위한 인풋으로 표면에너지, 이온화 에너지 등이 사용되었다.

또한, Raymond Gasper et al.(2017)은 이산화탄소 전기환원 반응을 위해 CO의 흡착에너지를 GBR(gradient boosting regression)모델[31, 34]을 사용하여 예측하였다[35]. 이때, 모델 학습을 위한 인풋으로 d-band 너비, d-band center 에너지 등 d-band 성질들이 사용되었다.

하지만, 위에 언급한 모델들을 학습하기 위한 인풋으로 사용한 표면에너지, 이온화 에너지 그리고 d-band 성질들은 모두 양자역학 기반의 제일원리계산[36]을 통해 구할 수 있는데, 해당 계산은 시간 및 비용이 많이 소요되기 때문에 적은 시간과 비용으로 흡착에너지를 예측하는데 어려움이 있다[37].

따라서, 본 연구에서는 SGCNN 모델을 제안한다[13]. SGCNN 모델은 촉매의 흡착에너지를 예측하기 위한 그래프 기반 신경망 모델이다. 촉매구조 전체를 한 번에 그래프 인코딩하지 않고, 표면영역을 표면 그래프로 인코딩하는 특징이 있다. 표면 그래프는 합성곱 과정이 진행되며 풀링 과정에서 벡터를 붙인 후 완전연결신경망을 통해 흡착에너지 예측이 이루어진다

(Fig 9). 모델 내에서 촉매의 표면 구조를 그래프 인코딩을 하여 설계한 이
유는 촉매의 흡착에너지는 표면 물성의 기여도가 상당하기 때문이다[38,
39].

또한, 모델 학습을 위한 인풋으로 양자역학 계산이 필요한 기존의 머신
러닝 모델들과는 달리, 흡착된 구조의 구조정보와 주기율표상에서 바로 취
득 가능한 정보(족, 주기, 전기음성도, 공유 반지름 등)들을 인풋으로 사용
하기 때문에, 빠르게 인풋을 준비할 수 있어 빠르게 흡착에너지를 예측할
수 있다.



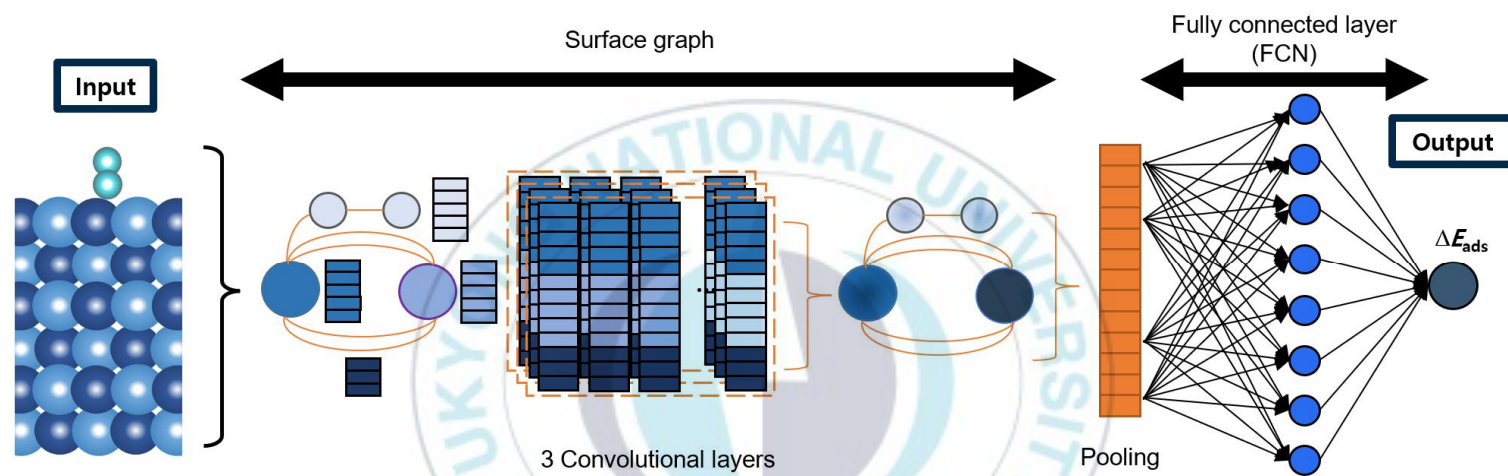


Fig 9. Slab graph convolutional neural network model architecture.

3. 연구 결과

3.1. 머신러닝 모델 학습

SGCNN 모델을 실행한 하드웨어 사양은 다음과 같다. Intel(r) Xeon(R) Silver 4214R CPU @ 2.40GHz(Intel Corporation, Santa Clara, CA, USA) 및 NVIDIA GeForce RTX 3090 GPU(Nvidia Corporation, Santa Clara, CA, USA).

데이터베이스의 각 데이터는 촉매의 흡착구조와 질소 흡착에너지의 쌍으로 구성되어 있으며, 전체 데이터베이스를 훈련 세트(80%)와 테스트 세트(20%)로 나누었으며(Table 5), 모델 학습에서는 K-fold 교차검증(K = 5) 방법을 사용하였다(Fig 10)]. 이 방법은 데이터 세트를 훈련 세트, 테스트 세트로 k번 나눠 모델을 k번 학습시키는 방식으로, 모든 데이터가 한 번씩 테스트 세트로 사용된다. 이를 통해 과적합을 피할 수 있으며, 일반화된 학습 결과를 나타낸다. 하이퍼파라미터는 Table 6의 하이퍼파라미터 리스트에 해당하는 값들을 튜닝하여 학습하였고 이때, 평가지표는 평균절대오차(MAE)로 하였다(Equation (10)).

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}|$$

(10)

Table 5. Dataset separation for machine learning model training.

Dataset	N adsorption energy
Training set(80%)	888
Test set(20%)	222
Total	1110

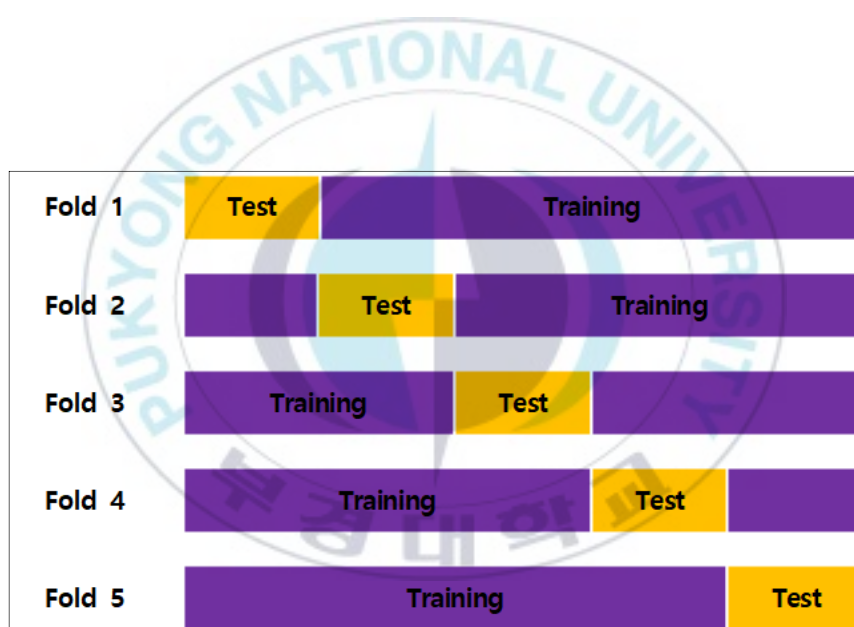


Fig 10. K-fold cross validation (K = 5)

Table 6. Hyperparameter list.

Hyperparameter tuning	range
Learning_rate	0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001
Dropout probability	0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9
L^2 regularization coefficient	0.1, 0.01, 0.001
Batch size	32, 64, 128, 256
Decaying learning rate	0.90, 0.95, 0.97, 0.99
Standard deviation of initial weights	0.1, 0.01, 0.001



3.2. 머신러닝 모델 학습 결과

하이퍼파라미터 튜닝결과 Table 7의 하이퍼파라미터를 사용하였을 때, MAE 값 0.276 eV로 가장 높은 학습결과를 보였다(Fig 11). 이는 SGCNN 모델이 질소 흡착에너지 값을 높은 정확도로 예측하여 빠르게 암모니아 분해용 촉매의 촉매 활성을 파악할 수 있었다.

Table 7. Hyperparameter tuning result.

Hyperparameter tuning	value
epoch	3000
Learning_rate	0.01
Dropout probability	0.5
L^2 regularization coefficient	0.01
Batch size	32
Decaying learning rate	0.97
Standard deviation of initial weights	0.1

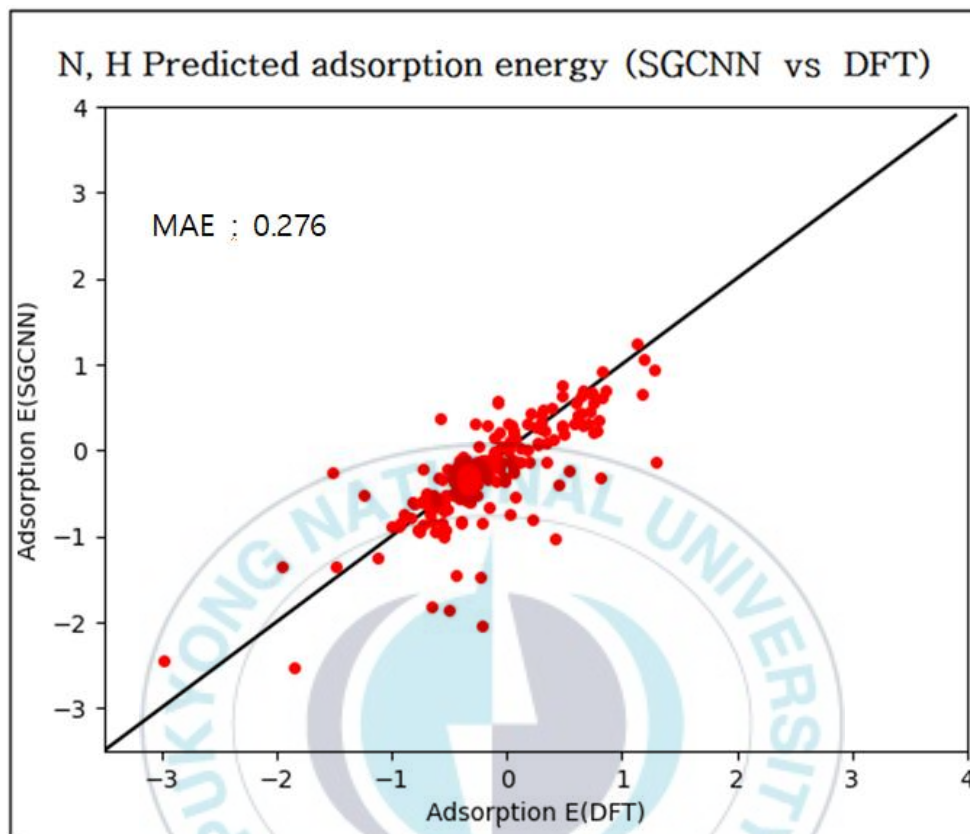


Fig 11. SGCNN model training result.

3.3 촉매 탐색 결과

최종적으로 SGCNN 모델을 통해 암모니아 분해용 합금 촉매 후보군을 탐색하였다. 이때, 루테튬 전환빈도의 33%에 해당하는 로듐의 기술자 값 0.15 이내의 값을 갖는 합금 촉매들을 먼저 선정하였다.

SGCNN 모델로 합금 촉매의 흡착에너지 예측결과 FeCd, FeCu, CoCd, ReAu, FeNi, IrAu의 흡착에너지는 각각 -0.45, -0.45, -0.54, -0.30, -0.29, -0.59 이고, 이때, 각각의 기술자 값은 0.01, 0.01, 0.1, 0.14, 0.15, 0.15 이다.

또한, 각 촉매의 가격을 루테튬의 가격과 비교해 보았을 때, 2023년 6월 기준 루테튬의 가격은 14950 USD/Kg로 해당 가격보다 경제적인 촉매는 FeCu 3.19 USD/Kg, FeCu 4.56 USD/Kg, FeNi 11.89 USD/Kg 그리고 CoCd 20.6 USD/Kg로 나타났다(Table 8). 최종적으로 FeCd, FeCu, CoCd 그리고 FeNi 4가지 촉매 후보군을 SGCNN 모델로 흡착에너지 예측을 통해 선정하였다.

Table 8. Alloy catalyst candidates.

Catalyst	FeCd	FeCu	CoCd	ReAu	FeNi	IrAu
Adsorption energy (eV)	-0.45	-0.45	-0.54	-0.30	-0.29	-0.59
Descriptor $ E_{\text{Ru}} - E_{\text{catalyst}} $	0.01	0.01	0.1	0.14	0.15	0.15
Metal price	3.19	4.56	20.6	33736	11.89	105457

4. 토의

암모니아 분해용 촉매 탐색을 위한 기존 방법들인 실험과 계산을 사용한 방법들은 촉매를 탐색하는데 많은 시간과 비용이 소요된다. 특히, 매우 넓은 합금 촉매 후보군들에 대해 모두 실험과 계산을 통해 촉매 활성을 계산하는 것은 시간 및 경제적으로 매우 비효율적이다. 따라서, 머신러닝 모델을 사용하여 흡착에너지를 빠르고 정확하게 예측하여 빠르게 촉매를 탐색하는 것이 필요하다. 하지만, 기존 흡착에너지 예측용 머신러닝 모델들은 인풋으로 양자역학 계산 결과를 사용하기에 정확하지만 시간과 비용이 많이 소요되어 빠르게 흡착에너지를 예측하기에는 어려움이 있다.

따라서, 본 연구에서 암모니아 분해용 촉매를 탐색하기 위해 SGCNN 머신러닝 모델을 사용하였다. SGCNN 모델은 인풋으로 양자역학 계산이 필요한 기존 흡착에너지 예측용 머신러닝 모델과는 달리 인풋으로 주기율표상의 원소 정보와 촉매의 흡착 구조 정보만을 필요로 하기 때문에 인풋 데이터를 준비하는데 소요되는 시간이 적어 빠르게 흡착에너지를 예측할 수 있다.

SGCNN 모델 학습 결과 MAE 값이 0.276 eV로 나타났으며, 루테튬을 대체할 수 있는 4가지 합금 촉매 후보군 FeCd, FeCu, CoCd, FeNi 를 선정하였다. 각 촉매의 기술자 값은 각각 0.01, 0.01, 0.1 그리고 0.15로 높은 촉매 활성을 기대할 수 있으며, 경제적인 측면에서도 촉매들의 가격은 각각 3.19 USD/Kg, 4.56 USD/Kg, 20.6 USD/Kg 그리고 11.89 USD/Kg로 가격이 루테튬(14950 USD/Kg)에 비해 경제적인 것을 확인했다.

하지만, 흡착에너지 예측과 기술자 비교를 통해 탐색한 촉매이기 때문에,

실제 반응 조건에서의 촉매 활성화 실험 결과인 전환빈도와 안정성에 대한 검증은 아직 이루어지지 않았기 때문에 추후 연구를 통해 해당 촉매에 대한 검증이 필요하다.



5. 결론

암모니아 분해용 촉매 탐색을 위한 기존 방법들인 실험과 계산을 사용한 방법들은 촉매를 탐색하는데 많은 시간과 비용이 소모된다. 본 연구는 암모니아 분해 촉매의 빠른 탐색을 위해 SGCNN 모델을 제안한다. 이 모델은 촉매 표면의 흡착 구조 정보와 주기율표 상의 원소 정보를 입력으로 사용하기 때문에, 기존 머신러닝 모델들에 비해 빠르고 정확하게 질소 흡착 에너지를 예측할 수 있다.

SGCNN 모델을 활용하여, 다양한 합금 금속 촉매에 대한 질소 흡착 에너지를 빠르고 정확하게 예측하였다. SGCNN 모델 학습 결과 MAE 0.276 eV로, 높은 정확도를 보였고 합금촉매에 대한 질소 흡착 에너지 예측 결과 암모니아 분해를 위한 4가지 촉매 후보군 FeCd, FeCu, CoCd, FeNi을 선정하였다. 각각의 기술자 값과 촉매 가격은 0.01, 0.01, 0.1 그리고 0.15 와 3.19 USD/Kg, 4.56 USD/Kg, 20.6 USD/Kg 그리고 11.89 USD/Kg 로 나타나 경제적이고 높은 촉매 활성을 기대할 수 있다.

결론적으로, SGCNN 모델을 활용하여 기존의 실험과 계산에 기반한 방법들과 양자역학 계산 결과가 모델 학습을 위한 인풋으로 필요한 머신러닝 모델보다 빠르게 질소 흡착 에너지를 예측하여 넓은 암모니아 분해용 합금 촉매 후보군을 빠르게 탐색하여 루테튬을 대체할 경제적이고 촉매 활성이 높은 합금 촉매를 탐색할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. 지속가능한 녹색사회 실현을 위한 대한민국 2050 탄소중립 전략, 대한민국 정부, 2020.
2. M. Hoel and S. Kverndokk, Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming, *Resource and Energy Economics*, 18, 115-136, 1996.
3. Global carbon project, *Global Carbon Budget 2022*, 2022.
4. P. Hoffmann, *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. MIT Press; 2002.
5. IEA, 2019, *The Future of Hydrogen*, IEA, Paris, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
6. R. Jeremy, *The Hydrogen Economy: The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth*, 2003.
7. A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov and T. Vegge, Ammonia for hydrogen storage: challenge and opportunities, *J. Mater. Chem.*, 18, 2304-2310, 2008.
8. H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. Kunkuma, A. Somarathne and E. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, *Proc. Combust. Inst.*, 37, 109-133, 2019.
9. A. Wijayanta, T. Oda, C. Purnomo, T. Kashiwagi and M. Aziz, Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 15026- 15044, 2019.

10. S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou and C. T. Au, A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications, *Appl. Catal. A.*, 277, 1-9, 2004.
11. S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripa, Carl R.F. Lund and G. Wu, Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation, *Appl. Catal. B.*, 266, 162-181, 2018.
12. J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig and C. Wolverton, Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD), *JOM* 65, 1501 - 1509, 2013.
13. M. Kim, B. C. Yeo, Y. Park, H. M. Lee, S. S. Han, and D. Kim, Artificial Intelligence to Accelerate the Discovery of N₂ Electroreduction Catalysts, *Chemistry of Materials*, 32, 2, 709-720, 2020.
14. F. R. Garcia-Garcia, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Goguet, S. O. Shekhtmand and C. Hardacre, TAP studies of ammonia decomposition over Ru and Ir catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 12892-12899, 2011.
15. F. Schuth, R. Palkovits, R. Schlögl and D. S. Su, Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6278-6289, 2012.
16. X. Duan, G. Qian, C. Fan, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen and W. Yuan, First-principles calculations of ammonia decomposition on Ni (110) surface, *Surf. Sci.*, 606, 549-553, 2012.

17. J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer and R. I. Masel, A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia, *Catal. Letters*. 96, 117 - 122, 2004.
18. Daily Metal Prices, 2023, <https://www.dailymetalprice.com/>
19. Korea Mineral Resource Information Service, 2023, <https://www.komis.or.kr/>
20. D. A. Hansgen, D. G. Vlachos and J. G. Chen, Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction, *Nat. Chem.* 2, 484-489, 2010.
21. H. Toulhoat and P. Raybaud, Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *J. Catal.*, 216, 63-72, 2003.
22. P. Blowers and R. Masel, An extension of the Marcus equation for atom transfer reactions, *J. Phys. Chem. A*, 103, 35, 7047-7054, 1999.
23. P. Blowers and R. Masel, Use of Buckingham potentials in engineering approximations for chemical kinetics, *AIChE J.*, 45, 1794-1801, 1999.
24. R. I. Masel, *Chemical kinetics and catalysis*, Wiley, New York, p. 880, 2001.
25. D. Bahamon, M. Khalil, A. Belabbes, Y. Alwahedi, L. F. Vega and K. Polychronopoulou, A DFT study of the adsorption energy and electronic interactions of the SO₂ molecule on a CoP hydrotreating catalyst, *RSC Adv.*, 11, 2947-2957, 2021.
26. K. T. Winther, M. J. Hoffmann, J. R. Boes, O. Mamun, M. Bajdich

- and T. Bligaard, Catalysis-Hub. org, an open electronic structure database for surface reactions, Sci. Data 6, Article number: 75, 2019.
27. O. Mamun, K. T. Winther, J. R. Boes and T. Bligaard, High-throughput calculations of catalytic properties of bimetallic alloy surfaces, Sci. Data 6, Article number: 76, 2019.
28. P. Giannozzi et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
29. D. C. Sorescu, D. L. Thompson, M. M. Hurley and C. F. Chabalowski, First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe (100) surface, Phys. Rev. B, 66, 035416, 2002.
30. L. Breiman, Random Forests, Mach. Learn., 45, 5–32, 2001.
31. J. H. Friedman, Greedy function approximation: a gradient boosting machine, Ann. Stat., 29, 1189–1232, 2001.
32. P. Geurts, D. Ernst and L. Wehenkel, Extremely randomized trees, Mach. Learn., 63, 3–42, 2006.
33. T. Toyao, K. Suzuki, S. Kikuchi, S. Takakusagi, K. Shimizu and I. Takigawa. Toward effective utilization of methane: machine learning prediction of adsorption energies on metal alloys, J. Phys. Chem. C., 122, 15, 8315–8326, 2018.
34. F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort et al. Scikit-learn: Machine learning in Python, J. Mach. Learn. Res., 12, 2825–2830, 2011.

35. R. Gasper, H. Shi and A. Ramasubramaniam, Adsorption of CO on low-energy, low-symmetry Pt nanoparticles: energy decomposition analysis and prediction via machine-learning models, *J. Phys. Chem.*, 121, 10, 5612–5619, 2017.
36. Levine, Ira N., *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, New jersey: Prentice Hall, 455–544, 1991.
37. A. Jain, G. Hautier, C. J. Moore, S. P. Ong, C. C. Fischer, T. Mueller, K. A. Persson and G. Ceder, A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations, *Comput. Mater. Sci.*, 50, 2295–2310, 2011.
38. B. C. Han, C. R. Miranda, and G. Ceder, Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: A first-principles study, *Phys. Rev.*, B, 77, 075410, 2008.
39. Q. Ge and M. Neurock, Correlation of adsorption energy with surface structure: ethylene adsorption on Pd surfaces, *Chem. Phys. Lett.*, 358, 377–382, 2002.